第31卷 第2期
2017年2月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 31 No. 2
Feb. 2017

功能化石墨烯-碳纳米管协同强韧化HDPE纳米复合材料的制备和性能

卞 军[1] 王 刚[1] 周 醒[1] 蔺海兰[1] 王正君[1] 肖文强[1] 陈代强[2]

1 西华大学材料科学与工程学院 成都 610039

2 四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065

摘 要 使用L-天门冬氨酸连接氧化石墨烯和酸化多壁碳纳米管(WMCNT-COOH)合成杂化材料LGC，然后用纳米填料LGC填充马来酸酐接枝高密度聚乙烯(HDPE-g-MAH)，用熔融共混法制备了LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料。对LGC杂化填料和LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料进行了红外分析(FTIR)、拉曼光谱分析(Raman)、X射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜分析(SEM)、示差扫描量热仪分析(DSC)、热失重分析(TGA)、动态热机械分析(DMA)和力学性能测试，研究了LGC含量对LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料性能的影响。结果表明：L-天门冬氨连接了GO和WMCNT-COOH，三者通过酰胺键连接在一起形成LGC杂化材料。LGC杂化材料内部官能团(氨基或羧基等)与聚合物基体中的羧基发生相互作用，改善了基体与填料之间的界面。根据DMA分析，损耗因子的变化证实了LGC与基体分子链之间强烈的相互作用。热学分析结果表明：纳米复合材料的结晶温度、熔融温度和热稳定性能都提高了。力学分析表明：随着LGC含量的增加，复合材料的拉伸强度和冲击强度呈现出先增大后降低的趋势；当LGC含量为0.5%和0.75%(质量分数)时，复合材料的冲击强度和拉伸强度分别比HDPE-g-MAH提高了95.9%和62.4%。

关键词 纳米复合材料，HDPE-g-MAH，石墨烯，碳纳米管，性能

中图分类号 TQ325.1+4 **文章编号** 1005-3093(2017)02-0136-09

Preparation and Performance of Nanocomposites HDPE Toughened-reinforced Synergetically with Functionalized Graphene and Carbon Nano-tubes

BIAN Jun[1], WANG Gang[1], ZHOU Xing[1], LIN Hailan[1], WANG Zhengjun[1], XIAO Wenqiang[1], CHEN Daiqiang[2]

1 College of Materials Science and Engineering, Xi-Hua University, Chengdu, Sichuan 610039, China

2 College of Polymer Science and Engineering, Chengdu, Sichuan 610065, China

Correspondent: BIAN Jun, associate professor, Tel: 13880538676, E-mail: bianjun2003@163.com

Supported by Xihua University Young Scholars Training Program (No.01201404); Sichuan Provincial Department of Education General Research Fund Project (Department of Education Project No. 17ZB0422); National Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship (Nos. 201510623033 & 201410623006), Open Research Subject of Key Laboratory of Special Materials and Preparation Technology (Nos. szjj2015-084 & szjj2015-086)

Manuscript received 2016-06-03; in revised form 2016-10-09

ABSTRACT Hybrid materials LGC were prepared with the L-aspartic acid connected graphene oxide and the acidified MWCNT (WMCNT-COOH) as raw materials. Then nanocomposites of LGC/HDPE-g-

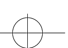
资助项目 西华大学"青年学者培养计划"基金(01201404)；四川省教育厅一般科研基金(教育厅立项编号：17ZB0422)；国家级大学生创新创业训练计划项目(201510623033，201410623006)；四川省高校重点实验室开放研究基金项目(szjj2015-084，szjj2015-086))

收稿日期 2016-06-03 **定稿日期** 2016-10-09

作者简介 卞 军，男，1979年生，教授，博士

通讯作者 卞 军, bianjun2003@163.com, 研究方向为聚合物改性及高性能化

DOI 10.11901/1005.3093.2016.309



MAH with different amount of LGC were prepared by melt blending method with maleic anhydride grafted high density polyethylene (HDPE-g-MAH) as raw material and LGC as nano-fillers. The LGC hybrids and LGC/HDPE-g-MAH nanocomposites were characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectrum (Raman), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Differential scanning calorimetric analysis (DSC), Thermogravimetric analysis (TGA), Dynamic mechanical analysis (DMA) and mechanical properties characterizations. Results show that L-aspartic linked effectively GO and WMCNT-COOH, while the LGC formed via an amide bond. Functional groups (amino or carboxyl group, etc.) in LGC may interact with the carboxyl groups of polymer matrix, which improved the interface between the matrix and the filler; the changes of dissipation factor verified that strong interactions exist between LGC and HDPE-g-MAH matrix chains; therewith the crystallization temperature, melting temperature and thermal stability of nanocomposites were enhanced; while with the increasing amount of LGC, the tensile strength and impact strength of the nanocomposites increased first and then decreased, by addition of 0.5%and 0.75%(mass fraction) LGC, the impact strength and tensile strength of the nanocomposites were enhanced by 95.9% and 62.4% respectively in comparison , with the blank HDPE-g-MAH.

KEY WORDS nanocomposite, HDPE-g-MAH, graphene, carbon nano-tubes, property

用共混改性制备高性能聚合物基复合材料已成为提高聚合物性能、拓宽其应用领域的主要手段，具有重要的经济和科学研究价值。高密度聚乙烯(HDPE)的价格低廉、化学稳定性高、易于加工成型，得到了广泛的应用。但是HDPE的强度和硬度比较低，耐热稳定性也比较差。为了拓展HDPE的应用范围，对HDPE改性是主要的研究方向。HDPE的改性方法，主要有化学改性法，如接枝、交联[1]和物理改性法，如共混或填充[2,3]。物理改性法的操作简单，与生产实际的适应性强，得到了广泛的研究和应用。物理改性法的填料种类选择、填料在聚合物基体中的分散情况以及复合材料组份间的界面相互作用，是影响填料效能和复合材料性能的关键因素。近年来对这些问题进行了深入的研究，取得了重要进展。

石墨烯(Graphene)和碳纳米管(CNT)具有比较高的力学强度和独特的热、电学性能，成为近十余年来纳米材料研究领域的新宠[4]。为了充分利用其优异的性能，将它们分别与聚合物共混制备高性能聚合物基纳米复合材料，已成为石墨烯和碳纳米管研究和应用的重要方向之一[5,6]。石墨烯可提高聚合物基体的力学(如抗拉强度、冲击韧性、抗老化强度等)、热学和电学性能，是聚合物理想的功能性填料[7-9]。El Achaby[10]等用熔融共混法分别制备了GNS/HDPE和多壁碳纳米管(MWCNT)/HDPE纳米复合材料。研究表明，GNS和MWCNT均能显著改善HDPE的力学性能，在改善HDPE的性能方面GNS比MWCNT的效果更佳。Jiang等[11]用熔融共混法制备了石墨烯纳米片(GNP)/HDPE纳米复合材料。GNP的加入提高了复合材料的结晶度、热稳定性及热导率。Xiang等[12]制备了MWCNT/HDPE纳米复合材料，MWCNT的加入提高了纳米复合材料的弹性性能。虽然单独添加石墨烯或碳纳米管能改善HDPE的性能，但是填料在基体中容易团聚且填料与基体之间的界面结合力较弱[7-9]。对填料进行有针对性的改性，可改善其分散性及其与基体的界面结合强度。杨峰等[13]、何飞雄等[14]、王刚等[15]分别制备了共价功能化改性石墨烯片掺杂改性的PP[13,14]以及PS[15]纳米复合材料。结果表明，在共混过程中组分之间的相互作用改善了共混体系的界面相容性，复合材料的力学强度较纯PP及PS有明显的提高。进一步研究发现，采用不同的功能性单体，如乙二胺、十八胺等对氧化石墨烯进行功能化改性，制备的复合材料的力学和热学性能都较纯基体有明显的改善，但是过多的填料容易发生团聚。

将碳纳米管和石墨烯结合起来构成具有三维结构的杂化材料[16-18]并将其用于协同改性聚合物，不仅能增加填料与基体的接触面积，抑制彼此的团聚，还可以发挥二者的协同效应，制备的纳米复合材料表现出了单一填料改性更优异的性能[19-24]。本文使用含有三功能团的单体L-天门冬氨酸作为中间体连接石墨烯与碳纳米管，制备杂化材料(LGC)，并用熔融共混法制备LGC/HDPE-g-MAH复合材料，研究LGC含量对纳米复合材料性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验用原材料

HDPE-g-MAH：接枝率(1%~1.5%)，熔融指数为2.5～4 g/10 min；天然石墨粉(NGP，SP-2，C含量>99%，D=5 μm)；多壁碳纳米管(MWCNT): L-1020；

浓硫酸(H_2SO_4)，$NaNO_3$，$KMnO_4$，H_2O_2，N,N-二甲基甲酰胺(DMF)，L-天门冬氨酸，N，N'-二环己基碳二亚胺(DCC)，4-二甲氨基吡啶(DMAP)，N，N-二甲基甲酰胺(DMF)，N-甲基吡咯烷酮(NMP)，乙二胺(EDA)，浓氨水，丙酮。

1.2 试样制备

氧化石墨的制备 采用改进的Hummers法[25]制备氧化石墨。具体步骤：在干燥的烧杯中加入23 mL的98%浓硫酸，冰水浴中冷却至4℃以下，在搅拌的同时加入1 g NGP和0.5 g $NaNO_3$的混合物，随后缓慢加入3 g $KMnO_4$，在此期间将反应体系的温度控制在低于20℃。搅拌反应5 min后将体系的温度提高到(35±3)℃，恒温搅拌30 min后在激烈搅拌条件下缓慢加入46 mL去离子水。将上述体系转入加热的油浴锅，将体系的反应温度控制在约98℃。保持15 min后加入71 mL热的去离子水进行高温水解反应，并加入6 mL H_2O_2中和未反应的强氧化剂，趁热抽滤并用去离子水充分洗涤滤饼至中性，将其干燥后备用。

酸化多壁碳纳米管(MWCNT-COOH)的制备 将2 g MWCNT缓慢加入含50 mL浓硝酸和150 mL浓硫酸的烧瓶中，经超声波分散获得MWCNT-COOH。控制体系温度为35~40℃，超声时间4 h。体系经过滤后于80℃下干燥24 h备用。

乙二胺功能化氧化石墨烯(GO-EDA)的制备 将300 mg氧化石墨加入到300 mL DMF中超声剥离1 h，得到均一分散的氧化石墨烯(GO)溶液。将上述体系移至50℃油浴中，加入0.9 mL浓氨水和3.6 mL EDA后继续反应8 h。反应结束后将产物抽滤并用无水乙醇充分洗涤。将产物在60℃真空干燥24 h后备用。

L-天门冬氨酸/GO-EDA/MWCNT-COOH杂化材料(LGC)的制备 称取用上述步骤制得的GO-EDA/MWCNT-COOH，加入含有去离子水的烧瓶中，控制质量比为1:1，超声分散40 min后，加入等量的L-天门冬氨酸和适量的DCC、DMAP，在60℃反应6 h。过滤和干燥、后备用。

LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的制备 用熔融共混法制备LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料。LGC的含量(质量分数)分别为0、0.25%、0.5%、0.75%和1%。具体制备过程(以含0.5%LGC的LGC/HDPE-g-MAH/纳米复合材料的制备过程为例)：将定量的LGC和HDPE-g-MAH混合均匀后在混炼机上在160℃混炼15 min，螺杆转速为50 r/min。将所得共混物经平板硫化机热压成片材，热压温度为175℃、压力为10 MPa。将片材裁片，得到尺寸为62.5×3.25×0.5 mm^3的哑铃型试样和10× 0.5 mm^2的矩形试样，用于测试。

1.3 结构表征和性能测试

用Nicolet 560型傅里叶红外光谱仪测试红外光谱(FTIR)。用KBr压片法制样，扫描波长范围4000~500 cm^{-1}。用JSM-6510LV型扫描电子显微镜观察样品的形貌，样品为拉伸断面，测试前表面经喷金处理。用Renishaw invia型拉曼分析仪测试拉曼光谱(Raman)。采用Ar离子激光器，激光波长为514.5 nm，光谱范围为4000~100 cm^{-1}。用NETZSCH STA449 F3型热分析仪进行热重分析(TGA)，升温速率为20℃/min，N_2气氛。用Q800型动态热机械分析仪进行动态热机械分析(DMA)。采用双悬臂剪切模式，升温速率为4℃/min。用示差扫描量热仪测试复合材料的熔融和结晶行为(DSC)。将试样(5~10 mg)先从25℃升温到200℃(升温速度为10℃/min)，在200℃恒温5 min后再降温到25℃并恒温5 min以消除热历史；再从25℃以10℃/min的速度升温至200℃，实验在N_2气氛中进行。从第二次升温过程获得熔融参数，而结晶温度从降温段获得。在CMT6104型电子万能(拉力)试验机上进行拉伸测试，测试在室温下进行，拉伸速度为50 mm/min，每个配比测试5个试样并取平均值。在TCJ-25型摆锤式冲击试验机上进行冲击性能测试，试样均铣V型缺口，宽度为2 mm。

2 结果和讨论

2.1 填料的表面结构

填料的红外光谱测试结果，如图1所示。图1a给出了GO的红外谱，在3410 cm^{-1}(ν_{O-H})、1725 cm^{-1}($\nu_{C=O}$)、1621 cm^{-1}($\nu_{C=C}$)、1385 cm^{-1}(ν_{C-OH})和1117 cm^{-1}(ν_{C-O-C})处的吸收峰证实了，石墨已经氧化为GO。这些含氧官能团为GO进一步功能化提供了前提条件。图1b给

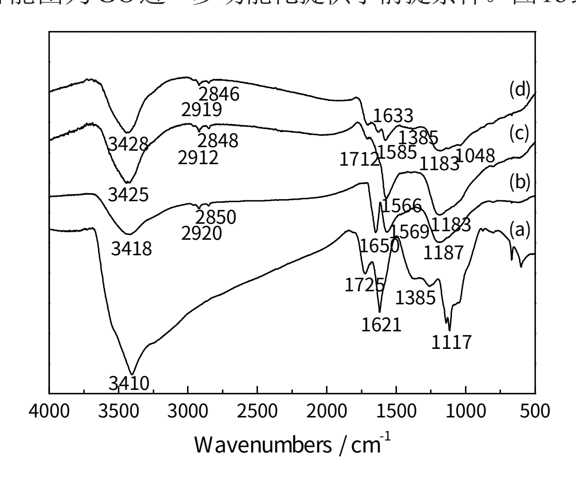


图1 GO, GO-EDA, LGC和MWCNT-COOH的红外光谱
Fig.1 FTIR spectra of GO (a), GO-EDA (b), LGC (c) and MWCNT-COOH (d)

出了GO-EDA的红外谱，出现在2920 cm^{-1}和2850 cm^{-1}处的吸收峰对应EDA上-CH_2-的伸缩振动峰；1650 cm^{-1}处的吸收峰对应EDA上-N-H的弯曲振动峰。这些结果表明，EDA已经接枝到GO上。在图1d中，位于3428 cm^{-1}、1633 cm^{-1}、1385 cm^{-1}和1048 cm^{-1}处的吸收峰分别对应-OH、C=O、自由水和C-O基团的伸缩振动，表明碳纳米管经过酸化处理后引入了含氧基团[26, 27]。图1c给出了LGC的红外谱，可见GO中与C=O有关的吸收峰移动到1712cm^{-1}处，而与-N-H对应的吸收峰从1650 cm^{-1}移动到1566 cm^{-1}处。这表明，L-天门冬氨酸对连接石墨烯和碳纳米管起了重要的作用。LGC组分之间的相互反应机理，如图2所示。

填料的拉曼光谱，如图3所示。可见所有试样在1340 cm^{-1}和1570 cm^{-1}附近有两个显著的拉曼峰，分别归属于D带和G带。D带由C-C片层中的晶格缺陷和无定形碳诱导产生，G带反映了六方石墨结构中声子E_{2g}振动模式，是碳环或长链中所有sp^2原子对的拉伸运动产生的。可用D带与G带的强度比(I_D/I_G)表征填料的尺寸大小和结构缺陷。比值越高，表明碳无序结构和缺陷越多。GO的I_D/I_G值为0.87，表明NGP经氧化后其原有的有序结构被破坏，无序结构及缺陷增多。这些缺陷点反应活性较高，更有利于接枝反应。GO-EDA的I_D/I_G值为0.99，比GO的I_D/I_G(0.87)值有所提高，表明EDA接枝对GO的结构有一定的影响。图2b给出了LGC的拉曼谱图，与GO-EDA的D(1348 cm^{-1})峰G峰(1573 cm^{-1})相比，LGC的D峰(1340 cm^{-1})和G峰(1570 cm^{-1})出现位置移向更低波段，但是比MW-CNTs-COOH的D峰(1337 cm^{-1})的出现位置的波数略偏高。这些变化，可归因于LGC杂化填料内-NH_2和-COOH基团之间的反应[28,29]。

图4给出了石墨、L-天门冬氨酸、MWCNT-COOH、GO-EDA、GO和LGC的XRD图谱。可以看

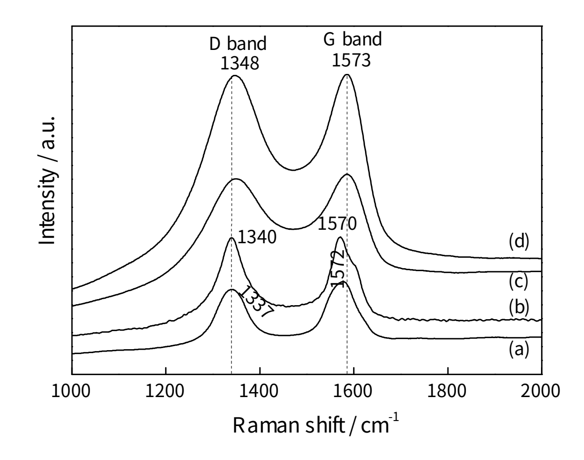


图3　MWCNTs-COOH, LGC, GO 和 GO-EDA 的拉曼光谱

Fig.3　Raman spectra ofMWCNTs- COOH (a), LGC(b), GO (c) and GO-EDA(d)

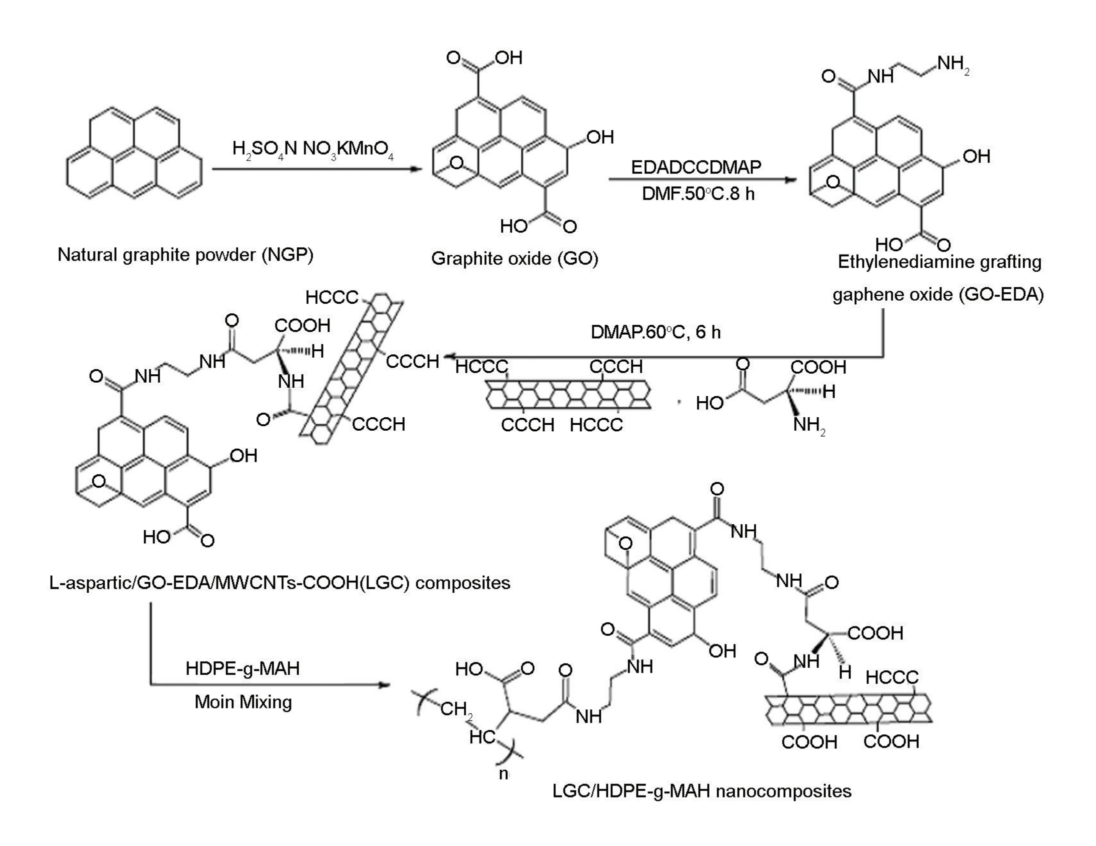


图2 LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的制备过程及反应机理

Fig.2 Fabrication process and reaction mechanism of LGC/HDPE-g-MAH nanocomposites

出，GO在$2\theta = 10.4°$出现了(001)特征衍射峰，对应的层间距为0.856 nm。而在GO-EDA对应曲线上观测不到明显的峰，说明EDA对其起到了还原作用。从MWCNT-COOH对应的XRD曲线可见，在$2\theta=26.4°$ (d=0.337 nm)处出现一个宽峰。比较而言，LGC对应曲线上在$2\theta=26.4$出现了一个更宽更弱的峰，这可能是因为加入L-天门冬氨酸引起的化学反应使LGC杂化填料的有序性变差[30]。

2.2 LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的力学性能分析

图5给出了LGC含量变化对LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料力学性能的影响。可以看出，当LGC的含量为0.75%时纳米复合材料表现出最佳的拉伸强度(26.16 MPa)，比纯HDPE-g-MAH(16.11 MPa)提高了62.4%。LGC的含量为0.5%时纳米复合材料的冲击强度(8.27 kJ/m^2)比纯HDPE-g-MAH(4.22 kJ/m^2)提高了95.9%。在本文的实验中，GO-EDA和MW-CNT-COOH通过L-天门冬氨酸的化学作用形成化学键(酰胺键)连接，既增强了两种填料之间的界面结合，还能阻止石墨烯和碳纳米管两种填料各自的团聚。同时，L-天门冬氨酸或GO-EDA中剩余的活泼的氨基可与聚合物基体中的酸酐基发生化学反应，从而增加了填料与聚合物之间的接触面积，使界面结合力增强。当材料受力时纳米复合材料能更好的传播及分散力的作用，从而提高其力学性能。

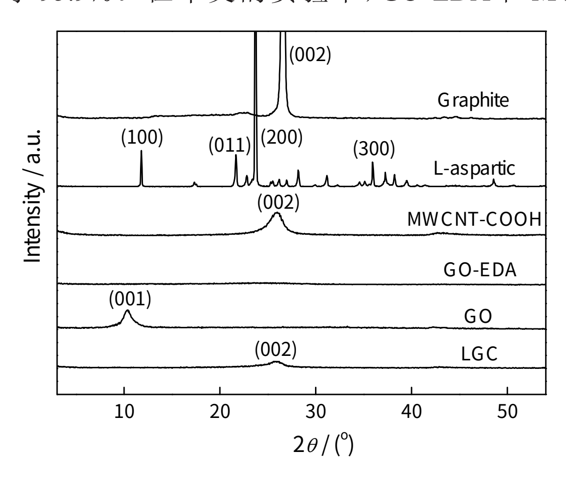


图4 石墨、L-天冬氨酸、MWCNT-COOH、GO-EDA、GO和LGC的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of graphite, L-aspartic, MWCNT-COOH, GO-EDA, GO and LGC

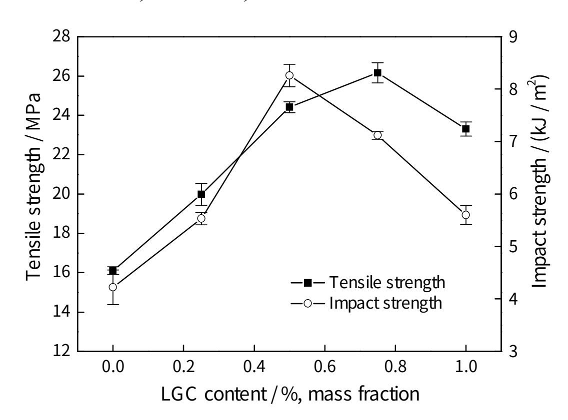
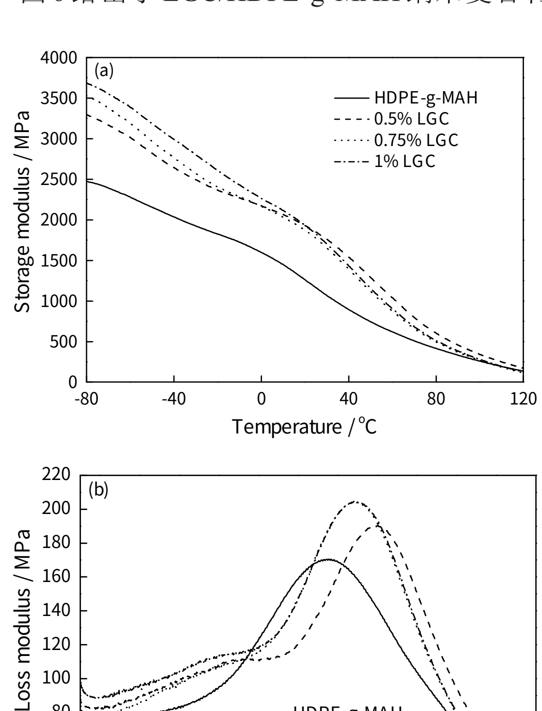
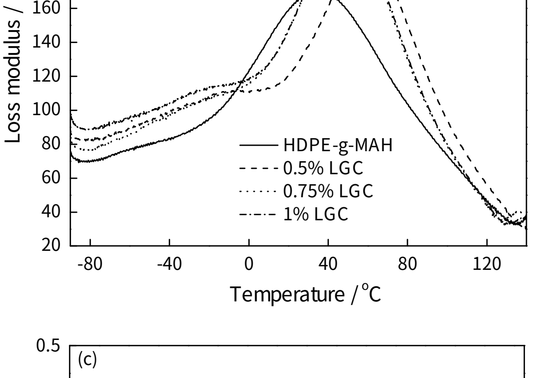


图5 LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料力学性能与LGC含量的关系

Fig.5 Relationship between mechanical properties of LGC-HDPE-g-MAH nanocomposites and LGC contents

图6给出了LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料





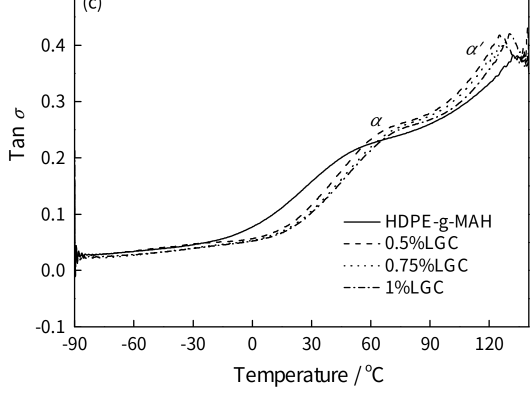
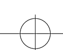


图6 LGC含量不同的LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的DMA曲线

Fig.6 DMA curves of LGC-HDPE-g-MAH nanocomposites with different LGC hybrid contents (a) Storage modulus; (b) Loss modulus and (c) dissipation factor (Tanσ)



的储能模量、损耗模量和损耗因子与LGC含量的关系。储能模量与材料的弹性行为有关,储能模量越大,材料的刚性越好。从图6a可以看出,随着LGC含量的增加,LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的储能模量随之增大。其原因是,均匀分散在基体中的石墨烯和碳纳米管具有比较高的强度及刚性,它们在受力时能赋予聚合物基体刚性,从而提高复合材料整体的储能模量。碳纳米管和石墨烯之间的相互阻隔效应为基体与填料之间的负荷转移提供了缓冲[31],有利于提高复合材料的力学性能(图5)。由图6b可以看出,与纯HDPE-g-MAH相比,LGC的加入使纳米复合材料损耗模量峰值向高温方向移动。当LGC的含量为0.5%时,损失模量峰值比纯HDPE-g-MAH向右移动了25℃。石墨烯和碳纳米管与基体分子链之间的相互作用限制了分子链及链段的运动活性,特别是玻璃化转变区内分子链的粘性流动受阻,进而导致复合材料的损耗模量峰的移动。有利于提高复合材料的热学性能。

由储能模量和损耗模量计算得到的损耗因子(Tanσ)与LGC含量的关系,如图6c所示。损耗因子反映了聚合物的力学松弛行为,而力学松弛总是与分子的运动形式有关。可以看出,随着温度的变化HDPE-g-MAH和纳米复合材料出现了α和α′两个松弛区[32]。α松弛是HDPE-g-MAH晶区的分子运动或晶片表面分子链回折部分的再取向运动引起;而α′松弛是晶片边界的滑动引起的。加入LGC后填料与分子链之间的相互作用影响了聚合物内部分子的运动以及链段的运动,从而使α松弛在更高的温度下发生。

2.3 LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的微观形貌分析

图7给出了LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料冲击断面的SEM照片。可以看出,LGC均匀地分散于HDPE-g-MAH基体中,随着LGC含量的提高冲击断面越来越粗糙。冲击断面越粗糙,越能吸收冲击能量。LGC的加入改善了与HDPE-g-MAH之间的界面结合强度,增强了对冲击能量的吸收[33]。当LGC添加量达到1%(质量分数)时填料出现了一定的团聚现象(图7d),团聚会成为"应力集中点",从而降低纳米复合材料的力学性能,如图5所述。

2.4 LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的热稳定性能分析

图8给出了不同LGC含量的LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的TGA-DTG曲线。可以看出,纯HDPE-g-MAH的最大热分解温度为487.8℃,而当加入0.5% LGC时LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的最大热分解温度提高到495.1℃,比纯HDPE-g-MAH提高了7.3℃,表明LGC的加入改善了基体HDPE-g-MAH的热稳定性能。石墨烯和碳纳米管优异的热学性能赋予了纳米复合材料更好的耐热性能[34],而LGC与基体分子链的相互作用限制了分子链及链段的活动性,阻碍了热流的传播及扩散,限制聚合物受热分解成气相的速率[35],从而使纳米复合

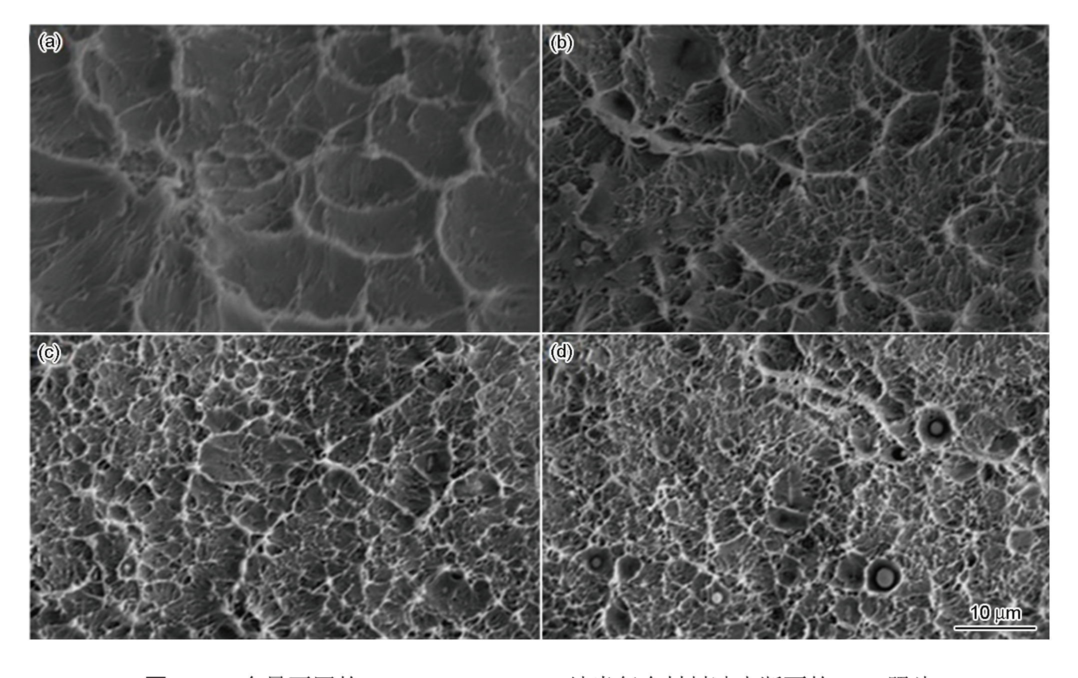
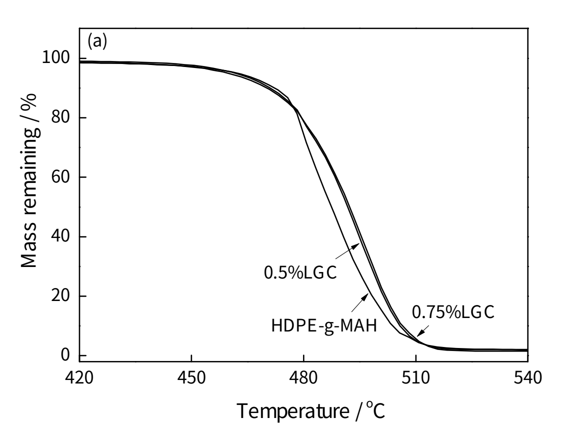


图7 LGC含量不同的LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料冲击断面的SEM照片

Fig.7 Impact cross section SEM images of LGC/HDPE-g-MAH nanocomposites with different LGC contents (a) pure HDPE-g-MAH, (b) 0.25%, (c) 0.75%, (d) 1%



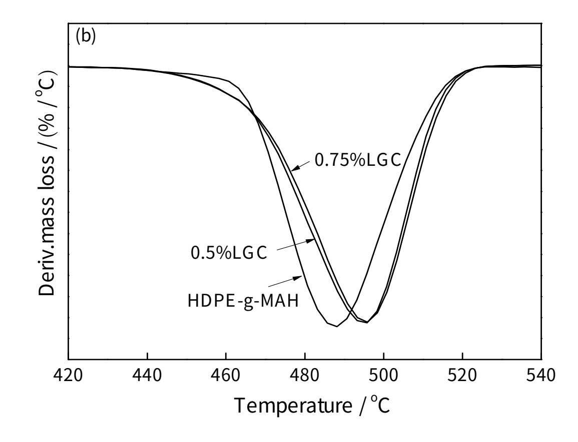
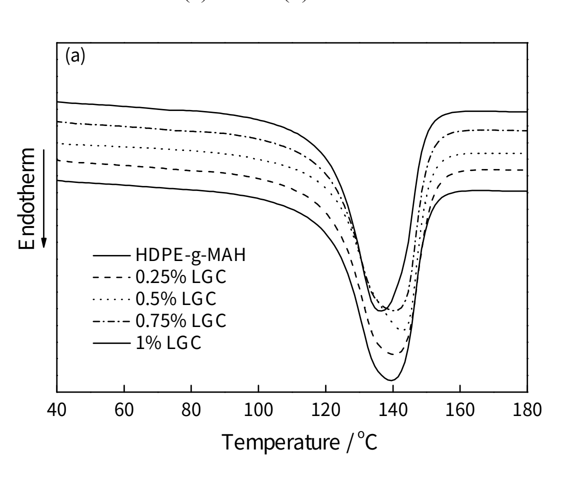


图8 LGC含量不同的LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的TGA-DTG曲线

Fig.8 The TGA-DTG curves of LGC/HDPE-g-MAH nanocomposites with different LGC hybrid contents (a) TGA; (b) DTG



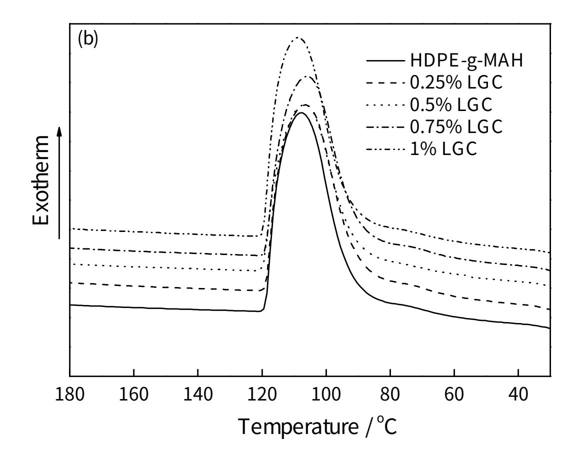


图9 LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的DSC曲线

Fig.9 DSC curves for LGC/HDPE-g-MAH composites (a) melting curves; (b) cooling curves

材料的热分解温度更高。

2.5 LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的熔融结晶行为分析

图9给出了不同LGC含量的LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的DSC分析曲线。图9a给出了纳米复合材料的升温熔融曲线。可以看出，相比于纯HDPE-g-MAH，纳米复合材料的熔融峰温度(T_m)向更高的温度移动。当LGC的含量为0.5%时纳米复合材料的T_m比纯HDPE-g-MAH升高了3.6℃。图9b给出了纳米复合材料的降温结晶曲线，可见LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的结晶峰温度(T_c)比纯HDPE-g-MAH的高。由方程$X_C=(\Delta H_C/\Delta H_0)\times100\%$(其中：$\Delta H_c$为结晶热焓，$\Delta H_0$为完全结晶HDPE的熔融热焓，$X_C$为结晶度)计算出，结晶度$X_C$随着LGC的含量逐渐增大。$T_m$、$T_c$和$X_C$的增大是LGC在基体中的“异相成核效应”引起的。结晶度的增大，有利于提高纳米复合材料的力学强度。复合材料的熔融-结晶特征，证实了复合材料的宏观性能与微观结晶结构之间存在关联。

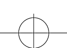
4 结论

(1) 采用熔融共混法可制备LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料，LGC的加入提高了纯HDPE-g-MAH的拉伸强度和冲击强度，当LGC的含量为0.75%纳米复合材料的拉伸强度相比纯HDPE-g-MAH提高了62.4%。LGC的含量为0.5%纳米复合材料的冲击强度较纯HDPE-g-MAH提高了95.9%。

(2) EDA可接枝于GO的表面，石墨烯和碳纳米管得到功能化改性，L-天门冬氨酸对于连接石墨烯和碳纳米管有重要的作用。

(3) LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的T_c和T_m比纯基体有所提高。复合材料的熔融结晶特征证实了，复合材料的宏观性能与微观结晶结构之间存在关联。

(4) LGC的加入提高了LGC/HDPE-g-MAH纳米复合材料的热稳定性能，使纳米复合材料的储能模量增大，损耗模量峰值向更高温度移动。损耗因子的变化证实LGC与基体分子链之间存在强烈的相互作用。



参 考 文 献

[1] Lu H J, Ma X Y, Zhu G M, et al. Limited-oxygen irradiation cross-linking modification of HDPE[J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 2003, 19 (4): 204
(鹿海军, 马晓燕, 朱光明等. 高密度聚乙烯限氧辐射交联改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 204)

[2] Liu S P, Zhang M, Hu H Z, et al. Development in modification of polyethylene[J]. J. Wuhan Inst. Technol., 2010, 32(3): 31
(刘生鹏, 张 苗, 胡昊泽等. 聚乙烯改性研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(3): 31)

[3] Yang X M, Wang D, Tian Y. Performance of nano-MgO/high density polyethylene composites[J]. Acta Mater. Compos. Sin., 2016, 33: 234
(杨晓明, 王 铎, 田 耘. 纳米MgO/高密度聚乙烯复合材料的性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33: 234)

[4] Enoki T, Takai K. Unconventional electronic and magnetic functions of nanographene-based host-guest systems[J]. Dalton Trans., 2008, (29): 3773

[5] Berger C, Song Z M, Li X B, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. Science, 2006, 312: 1191

[6] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium [J]. Nat. Mater., 2008, 7: 406

[7] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442: 282

[8] Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites[J]. Prog. Polym. Sci., 2011, 36: 638

[9] Galpaya D, Wang M C, Liu M N, et al. Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites[J]. Graphene, 2012, 1: 30

[10] El Achaby M, Qaiss A. Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes[J]. Mater. Des., 2013, 44: 81

[11] Jiang X, Drzal L T. Multifunctional high-density polyethylene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphene nanoplatelets 2: Crystallization, thermal and electrical properties [J]. Polym. Comp., 2012, 33: 636

[12] Xiang D, Harkin-Jones E, Linton D, et al. Structure, mechanical, and electrical properties of high-density polyethylene/multi-walled carbon nanotube composites processed by compression molding and blown film extrusion[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132: 42665

[13] Yang F, Bian J, He F X, et al. Preparation and properties of PP/PP-g-MAH/GS-EDA nanocomposites[J]. Eng. Plast. Appl., 2014, 42 (9): 10
(杨 峰, 卞 军, 何飞雄等. PP/PP-g-MAH/GS－EDA纳米复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9): 10)

[14] He F X, Bian J, Lin H L, et al. Preparation and characterization of functionalized nano-graphene sheet/PP-PP-g-MAH composites[J]. Acta Mater. Compos. Sin., 2015, 32: 47
(何飞雄, 卞 军, 蔺海兰等. 功能化纳米石墨烯片/PP-PP-g-MAH复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2015, 32: 47)

[15] Li J M, Wang G, Chen L X, et al. Preparation and mechanical properties of polystyrene nanocomposites modified collaboratively by functionalized graphene sheets and carbon nanotubes[J]. China Plast. Indus., 2015, 43(4): 74
(李佳镁, 王 刚, 陈立兴等. 功能化石墨烯片/碳纳米管协同改性聚苯乙烯纳米复合材料的制备和力学性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(4): 74)

[16] Yoo E J, Kim J, Hosono E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. Nano Lett., 2008, 8: 2277

[17] Fan Z J, Yan J, Zhi L J, et al. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors[J]. Adv. Mater., 2010, 22: 3723

[18] Yu D S, Dai L M. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1: 467

[19] Worsley M A, Pauzauskie P J, Olson T Y, et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity[J]. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 14067

[20] Guo W H, Liu C, Sun X M, et al. Aligned carbon nanotube/polymer composite fibers with improved mechanical strength and electrical conductivity[J]. J. Mate. Chem., 2012, 22: 903

[21] Zhao D M, Li Z W, Liu L D, et al. Progress of preparation and application of graphene/carbon nanotube composite materials[J]. Acta Chim. Sin., 2014, 72: 185
(赵冬梅, 李振伟, 刘领弟等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. 化学学报, 2014, 72: 185)

[22] Wang G, Lin H L, He F X, et al. Research progress on synergistic modification of polymer nanocomposites by graphene and carbon nanotubes[J]. China Plast. Indus., 2014, 42(5): 7
(王 刚, 蔺海兰, 何飞雄等. 石墨烯/碳纳米管协同改性聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(5): 7)

[23] Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. Modeling of thermal transport in pillared-graphene architectures[J]. ACS Nano, 2010, 4: 1153

[24] Tung V C, Chen L M, Allen M J, et al. Low-temperature solution processing of grapheme-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors[J]. Nano Lett., 2009, 9: 1949

[25] Hummers W S Jr, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80: 1339

[26] Saleh T A, Agarwal S, Gupta V K. Synthesis of MWCNT/MnO_2 and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate[J]. Appl. Catal., 2011, 106B: 46

[27] Saleh T A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO_3 or a mixture of HNO_3/H_2SO_4[J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 257: 7746

[28] Shin H J, Kim S M, Yoon S M, et al. Tailoring electronic structures of carbon nanotubes by solvent with electron-donating and-withdrawing groups[J]. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 2062

[29] Voggu R, Rout C S, Franklin A D, et al. Extraordinary sensitivity of the electronic structure and properties of single-walled carbon nanotubes to molecular charge-transfer[J]. J. Phys. Chem., 2008, 112C: 13053

[30] Shen J L, Yang C Y, Li X W, et al. High-performance asymmetric supercapacitor based on nanoarchitectured polyaniline/graphene/carbon nanotube and activated graphene electrodes[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5: 8467

[31] Patole A S, Patole S P, Jung S Y, et al. Self assembled graphene/carbon nanotube/polystyrene hybrid nanocomposite by in situ microemulsion polymerization[J]. Eur. Polym. J., 2012, 48: 252

[32] He M J, Chen W X, Dong X X. Polymer Physics (revised edition) [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990
(何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990)

[33] Yu A P, Ramesh P, Sun X B, et al. Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet-carbon nanotube filler for epoxy composites[J]. Adv. Mater., 2008, 20: 4740

[34] Zheng Z X, Wang Z H, Feng Q L, et al. Preparation of surface-silvered graphene- CNTs/polyimide hybrid films: Processing, morphology and properties[J]. Mater. Chem. Phys., 2013, 138: 350

[35] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, et al. Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites[J]. Macromol. Rapid Commun., 2002, 23: 761

(责任编辑:吴 岩)

